

1/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-85203

(P 2 0 0 1 - 8 5 2 0 3 A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テモト* (参考)
H 0 1 C 7/02		H 0 1 C 7/02	4J002
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5E034
	3/14		
	5/14		
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

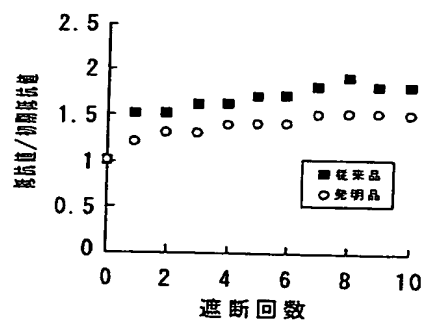
(21) 出願番号	特願平11-261822	(71) 出願人	000134257 株式会社トーキン 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(22) 出願日	平成11年9月16日 (1999. 9. 16)	(72) 発明者	片岡 光宗 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内
		Fターム (参考)	4J002 BB031 BB122 DA018 DB016 E K037 FB166 FD016 FD018 FD 116 FD118 FD147 GQ02 5E034 AA07 AB01 AC10 AC19 DA10 DC01 DE01 DE05

(54) 【発明の名称】 PTC組成物

(57) 【要約】

【課題】 繰り返し使用に対して安定で、かつ再現性の良好なPTC効果を有するPTC組成物を提供すること。

【解決手段】 結晶性高分子100重量部に対して金属系導電性フィラー300～550重量部、架橋剤0.01～100重量部、フラーレン (C₆₀) 0.01～100重量部を配合する。



FP03-0428-
00WC-TD
04. 4.20
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性高分子100重量部に対して金属系導電性フィラー300～550重量部、架橋剤0.01～100重量部、フラーレン(C₆₀)0.01～100重量部が配合されてなることを特徴とするPTC組成物。

【請求項2】 結晶性高分子100重量部に対して金属系導電性フィラー300～550重量部、架橋剤0.01～100重量部、カーボンブラック0.01～100重量部が配合されてなることを特徴とするPTC組成物。

【請求項3】 前記金属系導電性フィラーがチタネート化合物カップリング剤で表面処理されていることを特徴とする請求項1または2記載のPTC組成物。

【請求項4】 前記結晶性高分子が1種類の熱可塑性高分子もしくは2種類以上の高分子をブレンドした高分子アロイであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のPTC組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、PTC (Positive Temperature Coefficient; 正温度係数) を有する導電性組成物 (以下、PTC組成物という) に関し、詳しくは、電池、電子機器の異常発生時に流れる過電流を防止する過電流保護素子に用いられるPTC組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、二次電池を使用した携帯電話機をはじめ、電気機器、電子機器に用いられている過電流保護素子としては、BaTiO₃等の無機導電性組成物及びカーボン系導電性フィラーや金属系導電性フィラーを結晶性高分子マトリックスに分散させた有機導電性組成物が知られている。

【0003】しかし、無機導電性組成物は、室温～高温の繰り返しによる素子動作後の抵抗率の低下はみられないが、定常状態での抵抗率が、100Ω・cm程度と高いために、数A程度の比較的大きな電流を流すことができない。このことは、無機導電性組成物は、電子機器等の異常発生時に流れる過電流を防止する過電流保護素子として用いることができないことを意味している。

【0004】一方、有機導電性組成物は、結晶性高分子マトリックスの結晶融点よりも低い温度にある間は、導電性フィラーが結晶性高分子マトリックスの非結晶領域のみに存在し、連鎖状構造をとるため、導電性フィラーを通して電子が移動する導電機構により低い抵抗率を示す。温度が上昇し、結晶性高分子マトリックスが融解し始めると、結晶性高分子マトリックスの体積が増加するため、結晶性高分子マトリックス中の導電性フィラー間の距離が広がり、その結果、導電経路の破壊が進み抵抗が上昇する。

【0005】以上の動作原理を応用し、室温で低抵抗であり、温度上昇とともに抵抗が増大して電流を制限する素子、特に所望のスイッチング温度 (抵抗が急激に上昇する温度) で急激に抵抗が大きくなるPTC特性を利用し、過電流保護素子に用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、繰り返しスイッチング動作を行ううちに抵抗率が大きくなるという問題がある。即ち、金属系導電性フィラーを用いたPTC組成物が良好な導電性を有する素子を得るためには、金属系導電性フィラーの高充填化を行わなければならないが、高充填化を行うと、マトリックスである結晶性高分子の物性の安定性が低くなり、繰り返しスイッチング動作を行ううちに抵抗率が大きくなってしまい、繰り返し使用に対する信頼性がなくなるという問題がある。

【0007】そこで、本発明の目的は、繰り返し使用に対して安定で、かつ、再現性の良好なPTC効果を有するPTC組成物を提供することにある。

【0008】

20 【課題を解決するための手段】本発明によれば、結晶性高分子と金属系導電性フィラーを含む導電性組成物であり、20℃における抵抗率が1Ω・cm以下であり、スイッチング温度以上で10⁵Ω・cm以上の抵抗率を示すPTC組成物が得られる。また、金属系導電性フィラーにチタネート化合物カップリング剤で表面処理を施すことにより、十分に均一な分散状態化を図ると共に、トリップサイクル試験後の抵抗率が著しく安定なPTC組成物が得られる。

30 【0009】即ち、本発明は、結晶性高分子100重量部に対して金属系導電性フィラー300～550重量部、架橋剤0.01～100重量部、フラーレン(C₆₀)0.01～100重量部が配合されてなることを特徴とするPTC組成物である。

【0010】また、本発明は、結晶性高分子100重量部に対して金属系導電性フィラー300～550重量部、架橋剤0.01～100重量部、カーボンブラック0.01～100重量部が配合されてなることを特徴とするPTC組成物である。

40 【0011】また、本発明は、前記金属系導電性フィラーがチタネート化合物カップリング剤で表面処理されていることを特徴とする上記のPTC組成物である。

【0012】また、本発明は、前記結晶性高分子が1種類の熱可塑性高分子もしくは2種類以上の高分子をブレンドした高分子アロイであることを特徴とする上記のPTC組成物である。

【0013】本発明のPTC組成物にて、上記のようにトリップサイクル試験後の抵抗率が安定し、増大しにくくなった理由は、十分解明されていないが、以下の現象が複合して効果を発揮しているものと考えられる。

50 【0014】即ち、従来の金属系導電性フィラーを用い

たPTC組成物は、結晶性高分子100重量部に対して金属系導電性フィラーを200~350重量部添加した組成物であり、金属系導電性フィラーは結晶性高分子に対し限界高導電領域に達する程度の添加量となっている。

【0015】これは、限界高導電領域に達した後、それ以上、導電性フィラーを添加しても導電性が著しく上昇することがないことから起きている。繰り返しトリップ試験等により繰り返し通電させると、結晶性高分子の物性は劣化しやすくなり、限界高導電領域に達する程度の添加量では、繰り返しトリップ試験等により繰り返し通電させると、結晶性高分子の物性が劣化した影響が大きく反映され、導電性が著しく劣化してしまう。

【0016】これに対して、本発明のPTC組成物は、結晶性高分子100重量部に対して金属系導電性フィラーを300~550重量部と限界高導電領域でもかなり高い添加量とすることにより、繰り返しトリップ試験等により繰り返し通電による結晶性高分子の物性劣化を相対的に小さくし、かつ、フラーレンもしくはカーボンブラック0.01~100重量部を添加することで、結晶性高分子の物性劣化を極力小さくしている。

【0017】抵抗率が安定化したことによって、熱履歴によって抵抗が上昇してしまう現象が低減されると同時に、フラーレン(C₆₀)もしくはカーボンブラックを添加することで、経時による結晶性高分子の物性劣化が抑制されている。

【0018】結晶性高分子の物性劣化が抑制される理由については、詳細は明らかではないが、フラーレン又はカーボンブラックを添加することにより、高分子中に発生するラジカルが捕捉され、高分子の架橋反応、分解或いは切断が起こりずらくなっているためと考えられる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

【0020】（実施の形態1）高密度ポリエチレン樹脂100重量部（商品名；HY540）とTiCフィラー525重量部（日本新金属製）および架橋剤5重量部（商品名；パーヘキシン25B）を加え、均質に分散させて、その後、さらにフラーレン(C₆₀)を10重量部加え、150℃で15分混練して、本発明の導電性組成物を製造した。

【0021】次いで、片面を粗面加工した厚さ25μmのニッケル箔2枚の粗面間に前記導電性組成物を挟み、厚さ300μmになるように加圧、延展後、200℃で15分熱硬化させた。

【0022】PTC抵抗素子は、ニッケル箔に接合された前記導電性組成物を外径10mmφ：内径6mmφのリング状に切り出し作製した。

【0023】このPTC抵抗素子の繰り返し電流遮断時の抵抗変化を測定した。その結果（図1）、本発明で

は、5A・30Vを通電すると、4秒でスイッチングし、繰り返し電流遮断を10回施した場合でも、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、初期抵抗の1.5倍以内と従来品（1.8倍）よりも安定な繰り返し電流遮断を行えることが確認された。

【0024】また、素子の経時変化を観察した結果、大気中放置100日経過後のPTC抵抗素子に繰り返し電流遮断を10回施した場合（図2）、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、本発明において、初期抵抗の1.5倍以内と従来品（2.5倍）よりも経時後の繰り返し電流遮断の安定性が高いことが確認された。

【0025】（実施の形態2）高密度ポリエチレン樹脂100重量部（商品名；HY540）とTiCフィラー525重量部（日本新金属製）および架橋剤5重量部（商品名；パーヘキシン25B）を加え、均質に分散させて、その後、さらにカーボンブラックを15重量部加え、150℃で15分混練して、本発明の導電性組成物を製造した。

【0026】次いで、片面を粗面加工した厚さ25μmのニッケル箔2枚の粗面間に前記導電性組成物を挟み、厚さ300μmになるように加圧、延展後、200℃で15分熱硬化させた。

【0027】PTC抵抗素子は、ニッケル箔に接合された前記導電性組成物を外径10mmφ：内径6mmφのリング状に切り出し作製した。

【0028】このPTC抵抗素子の繰り返し電流遮断時の抵抗変化を測定した。その結果（図3）、本発明では、5A・30Vを通電すると、4秒でスイッチングし、繰り返し電流遮断を10回施した場合でも、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、初期抵抗の1.5倍以内と従来品（1.8倍）よりも安定な繰り返し電流遮断を行えることが確認された。

【0029】また、素子の経時変化を観察した結果、大気中放置100日経過後のPTC抵抗素子に繰り返し電流遮断を10回施した場合（図4）、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、本発明において、初期抵抗の1.7倍以内と従来品（2.5倍）よりも経時後の繰り返し電流遮断の安定性が高いことが確認された。

【0030】（実施の形態3）高密度ポリエチレン樹脂100重量部（商品名；HY540）とチタネート系カップリング剤（商品名；KR-TTS）でカップリング処理を施したTiCフィラー525重量部（日本新金属製）および架橋剤5重量部（商品名；パーヘキシン25B）を加え、均質に分散させて、その後、さらにカーボンブラックを15重量部加え、150℃で15分混練して、本発明の導電性組成物を製造した。

【0031】次いで、片面を粗面加工した厚さ25μmのニッケル箔2枚の粗面間に前記導電性組成物を挟み、厚さ300μmになるように加圧、延展後、200℃で15分熱硬化させた。

【0032】PTC抵抗素子は、ニッケル箔に接合された前記導電性組成物を外径10mmφ：内径6mmφのリング状に切り出し作製した。

【0033】このPTC抵抗素子の繰り返し電流遮断時の抵抗変化を測定した。その結果（図5）、本発明では、5A・30Vを通電すると、4秒でスイッチングし、繰り返し電流遮断を10回施した場合でも、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、初期抵抗の1.4倍以内と従来品（1.8倍）およびカップリング処理をしていないTiC粉末を用いて作製したPTC抵抗素子（1.5倍）よりも安定な繰り返し電流遮断を行えることが確認された。

【0034】また、素子の経時変化を観察した結果、大気中放置100日経過後のPTC抵抗素子に繰り返し電流遮断を10回施した場合（図6）、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、本発明において、初期抵抗の1.5倍以内と従来品（2.5倍）よりも経時後の繰り返し電流遮断の安定性が高いことが確認された。

【0035】（実施の形態4）高密度ポリエチレン樹脂60重量部（商品名；HY540）とポリプロピレン樹脂40重量部とTiCフィラー525重量部（日本新金属製）および架橋剤5重量部（商品名；パーヘキシン25B）を加え、均質に分散させて、その後、さらにカーボンブラックを15重量部加え、150℃で15分混練して、本発明の導電性組成物を製造した。

【0036】次いで、片面を粗面加工した厚さ25μmのニッケル箔2枚の粗面間に前記導電性組成物を挟み、厚さ300μmになるように加圧、延展後、200℃で15分熱硬化させた。

【0037】PTC抵抗素子は、ニッケル箔に接合された前記導電性組成物を外径10mmφ：内径6mmφのリング状に切り出し作製した。

【0038】このPTC抵抗素子の繰り返し電流遮断時の抵抗変化を測定した。その結果（図7）、本発明では、室温における抵抗率が0.6Ωcmとなり、ポリマーブレンドをしていないPTC抵抗素子（抵抗率；0.

8Ωcm)よりも抵抗値を20%低減させることができた。5A・30Vを通電すると、4秒でスイッチングし、繰り返し電流遮断を10回施した場合でも、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、初期抵抗の1.3倍以内と従来品（1.8倍）およびポリマーブレンドをしていないPTC抵抗素子（1.5倍）よりも安定な繰り返し電流遮断を行えることが確認された。

【0039】また、素子の経時変化を観察した結果、大気中放置100日経過後のPTC抵抗素子に繰り返し電流遮断を10回施した場合（図8）、自然冷却して室温まで下がったときの抵抗値は、本発明において、初期抵抗の1.4倍以内と従来品（2.5倍）よりも経時後の繰り返し電流遮断の安定性が高いことが確認された。

【0040】

【発明の効果】以上、説明したごとく、本発明によれば、繰り返し使用に対して安定で、かつ再現性の良好なPTC効果を有するPTC組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1による繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

【図2】実施の形態1による大気中放置100日後の繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

【図3】実施の形態2による繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

【図4】実施の形態2による大気中放置100日後の繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

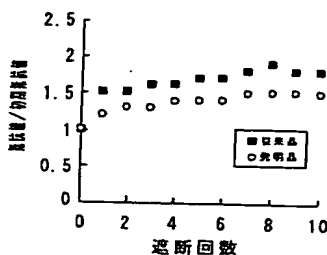
【図5】実施の形態3による繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

【図6】実施の形態3による大気中放置100日後の繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

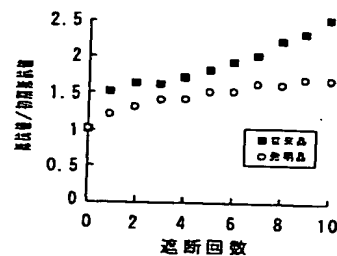
【図7】実施の形態4による繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

【図8】実施の形態4による大気中放置100日後の繰り返し電流遮断時の抵抗率の変化を示す図。

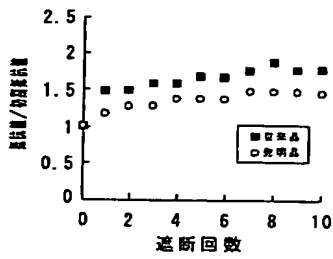
【図1】



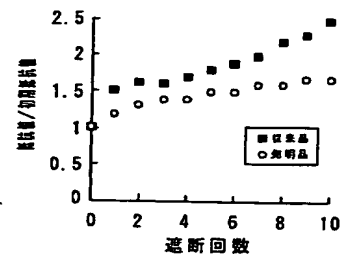
【図2】



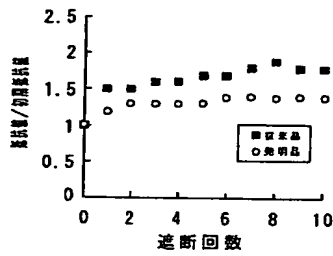
【図3】



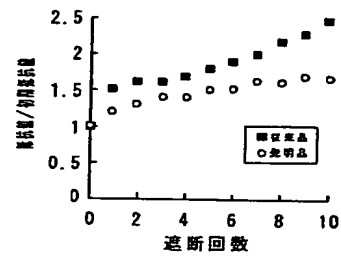
【図4】



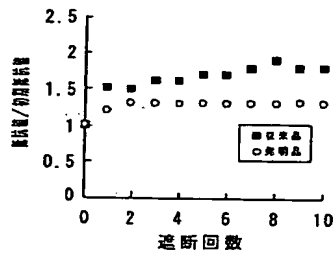
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

